

Термоокислительная деструкция дипиридилэтанов(этиленов), их оксопроизводных и 2,3-ди(пиридил-2-ил)хиноксалина

Ельчищева Н.В., Внутских Ж.А.

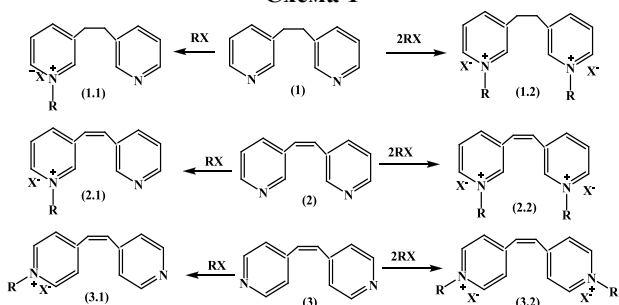
ИТХ УрО РАН, Пермь, ул. Королева, 3. Факс: 342 237 8262; тел: 342 237 8253; E-mail: env-1981@mail.ru

Синтезированы моно- и бикватернизованные соединения на основе 1,2-дипиридилэтанов(этиленов), их оксопроизводных 2,3-ди(пиридил-2-ил)хиноксалина. Изучена термическая устойчивость и последовательность деструкции полученных соединений в зависимости от природы радикала у ониевого атома азота, наличия сопряжения между пиридиниевыми кольцами и симметричности распределения электронов в молекуле.

Введение

Термогравиметрический (ТГ) и дифференциальный термический анализ (ДТА) органических веществ широко используется для изучения термической устойчивости и последовательности деструкции мономеров, полимеров и композиций на их основе [1]. Кватернизованные азотсодержащие гетероциклические системы хорошо известны как биологически активные вещества, проявляющие разнообразные виды действия, в частности, многие подобные соединения обладают противомикробными свойствами [2-4]. В данном сообщении представлены термоокислительной деструкции моно- и бикватернизованных 1,2-дипиридилэтанов(этиленов), α -пиридоина и 2,2'-пиридила. Изучение термических свойств широкого ряда соединений, имеющих общий фрагмент с различными анионами и радикалами у атомов азота, позволяет сделать более однозначные выводы о последовательности фрагментации молекул, содержащих циклы пиридина и пиридиния.

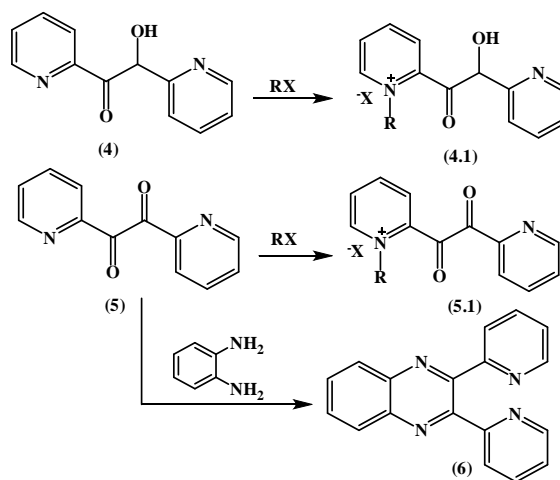
Схема 1



R = $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ (2.1a, 2.2a, 4.1a, 5.1a); $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ (1.2б, 2.2б, 4.1б, 5.1б); $-\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ (1.1в, 1.2в, 3.1в); $-\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ (1.1г, 1.2г, 2.1г, 3.1г, 4.1г).

X = Cl (2.1a, 4.1a, 1.1в, 1.2в, 3.1в, 1.1г, 1.2г, 2.1г, 3.1г, 4.1г, 6.1г), Br, (2.2a, 1.2б, 2.2б, 4.1б, 5.1a)

Как следует из приведенных данных, деструкция соединения (2) начинается на 10°C выше, чем соединения (1), так же как и их кватернизованных производных. Соединение (3) начинает разлагаться при более высокой температуре (160°C), а скорость и температура начала распада соединения (3) выше, чем соединения (2). Этот факт свидетельствует о том,



что увеличение цепи сопряжения между атомами азота пиридиновых (пиридиниевых) циклов приводит к повышению устойчивости соединений к термодеструкции (4,5,6). Такую же зависимость отмечали авторы работ [5,6].

С увеличением длины алкильной цепи при оиевом атоме азота температура плавления соединений снижается (соед. 1.2б, 1.2в и 1.2г, 4.1б и 4.1г), что согласуется с литературными данными [7].

Экспериментальная часть

ИК спектры регистрировали на ИК спектрометре с Фурье преобразованием IFS 66. Спектры ^1H ЯМР записывали на приборе «MERCURY plus-300» фирмы Varian с рабочей частотой 300 МГц внутренний стандарт – TMC. Элементный анализ проводили на приборе CHNS-932 фирмы «LECO Corporation», США. Ход реакции контролировали ТСХ на пластинах Silufol UV-254 в системе этанол-хлороформ-ацетон 3:1:0,1+2 капли H_2SO_4 на 10 мл. смеси. Проявляли хроматограммы в иодной камере или УФ. Термогравиметрические свойства исследовали на дериватографе Q-1500D, со скоростью нагрева $2.5^\circ\text{C}/\text{мин}$ в алуноводных тиглях на воздухе, а также на приборе STA 449C Jupiter фирмы NETZSCH с Фурье преобразователем со скоростью нагрева $2.5^\circ\text{C}/\text{мин}$ в среде аргона, (прибор позволяет одновременно снимать термограмму, кривые ДСК и проводить анализ газовой фазы).

Таблица. Температурные характеристики кватернизованных
1,2-дипиридилэтанов(этиленов) их оксопроизводных и 2,3-ди(пиридил-2-ил)хиноксалина

Соединение	Плавление	Интервал деструкции	Температура, °С	
			Эффекты. max.	
			эндо	экзо
1	60	120-253	60,260	470,595
1.1в	-	155-300	-	225,330,365,385,500
1.1г	85	140-435	85	280,400
1.2б	170	210-389	170,235,270,295,389	-
1.2в	-	170-450	-	263,405
1.2г	-	184-450	-	210,275,325,400
2	89	130-305	85	485
2.1а	148	167-470	148	250,445
2.1г	-	120-432	-	255,400
2.2а	185	185-375	185	225,470
2.2б	-	170-520	-	275,285,450
3	148	160-295	148	470
3.1в	-	175-570	-	195,370,390,490
3.1г	145	153-550	145,262	340,380,440,475
4	145	145-580	145,262	340, 380, 440, 475
4.1б	-	118-500	-	148,205,265,490,540,575
4.1г	-	125-550	-	148,208,265
5	156	156-582	117,156	168,411-461
5.1а	-	90-559	190,285	447
6	175	190-600	175,345,415	-

Кватернизацию всех соединений проводили по схеме 1. Синтез кватернизованных соединений и их противомикробное действие описаны ранее [8,9]

Результаты и обсуждение

Термическая устойчивость и последовательность деструкции изученных соединений зависит от природы галогена и радикала у ониевого атома азота, наличия сопряжения между кольцами и симметричности распределения электронов в молекуле.

1. Температура начала и последовательность деструкции 1,2-дипиридилэтанов(этиленов) и их кватернизованных производных определяются симметрией распределения электронов в молекуле, наличием или отсутствием сопряжения между атомами азота, строением радикалов при ониевых атомах азота, что согласуется с известными результатами термодеструкции других соединений.

2. В результате кватернизации термическая устойчивость дипиридилэтанов(этиленов) повышается, причем температура начала деструкции бикватернизованных производных выше, чем монокватернизованных, которые, однако, разлагаются в более широком интервале температур.

3. На основании полученных данных можно предположить, что деструкция изученных

соединений начинается с разрыва С-С связи между циклами, в случае дипиридилзамещенных этана, или между атомами углерода цикла и этиленового мостика дизамещенных этилена. Затем последовательно распадаются алифатические радикалы, циклы пиридина, пиридиния и на последней стадии превращается фрагмент, включающий ониевый атом азота и галогенид-ион.

Библиографический список

- 1 Сазанов Ю.Н. Термический анализ органических соединений. Л.: Наука. **1991**. 143 с.
- 2 М. Д. Машковский, *Лекарственные средства*, Т. 2, ООО "Новая Волна", Москва, **2002**, 475 с.
- 3 J. R. Burke and P. A. Fry, // *J. Org. Chem.*, **1996** T. 61, 530-533.
- 4 О. В. Федорова, Г. Г. Мордовский, Г. Л. Русинов и др., // *Хим.-фарм. журн.*, **1998**. Т. 32(2) 11-12
- 5 Губарев Ю.А., Лебедева Н.Ш., Андреев В.П. и др. // *ЖПХ*. 2007. Т. 80. № 6. С. 1006-1013.
- 6 Рыжаков А.В., Елаев Н.Р. // *ХГС*. **1987**. № 8. С. 1075-1076.
- 7 Ashida N. et. al.// *Acta Crystallogr.* **1965**. V. 18. N 1. P. 122-127
- 8 Внутских Ж. А., Шкляев Ю. В., Т. Ф. Одегова Т. Ф. и др. // *Хим.-фарм. жс*. **2006**. Т. 40. (4) 19-22.
- 9 Н.В. Ельчищева, Ю.В. Шкляев, Ж.А. Внутских и др., // *Хим.-фарм. журн.*, **2010** Т 44(5) 19-21.